

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-135096

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 2/16  
10/30

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16  
10/30

G

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-300624  
(22) 出願日 平成9年(1997)10月31日

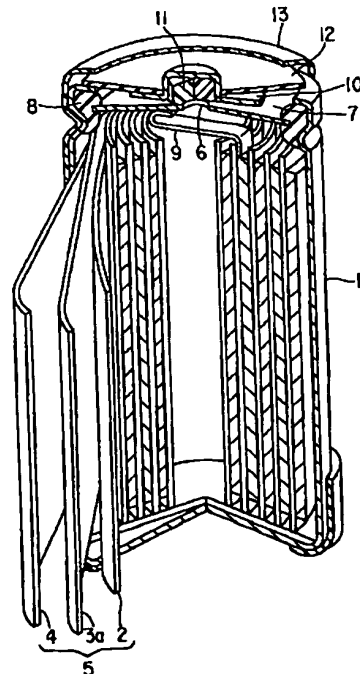
(71) 出願人 000003539  
東芝電池株式会社  
東京都品川区南品川3丁目4番10号  
(72) 発明者 月脚 雅彦  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内  
(72) 発明者 鈴木 博士  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内  
(72) 発明者 寺岡 浩仁  
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54) 【発明の名称】 ニッケル水素二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温保管時の自己放電特性を改善と充放電サイクルの向上とを達成したニッケル水素二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 親水化されたポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布を含有し、窒素を用いるBET法による比表面積が0.5~5.0 m<sup>2</sup>/gであるセパレータを備えたことを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水化されたポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布を含み、窒素を用いる BET 法による比表面積が  $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  のセパレータを備えたことを特徴とするニッケル水素二次電池。

【請求項 2】 前記セパレータは、親水基を持つビニルモノマーでグラフト共重合されたポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布を含み、かつ前記グラフト共重合の割合は滴定法により求められるイオン交換量で  $0.2 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  であることを特徴とする請求項 1 記載のニッケル水素二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明はセパレータを改良したニッケル水素二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話や携帯型ノートパソコンのような電子機器のコードレス化、高性能化、小型、軽量化には目覚ましいものがある。これらの電子機器の電源となる二次電池は高容量化の要望が高まり、ニッケルカドミウム二次電池との互換性の高いニッケル水素二次電池が使用されるようになってきている。

【0003】 ところで、ニッケル水素二次電池において環境の多様化によって過酷な条件下で用いられる機会が増大するに伴って、電池の自己放電特性の向上や充放電サイクルの長寿命化が要望されている。

【0004】 ニッケル水素二次電池は、水酸化ニッケルのようなニッケル化合物を含む正極と水素吸蔵合金を含む負極との間にセパレータを介装して作製された電極群をアルカリ電解液と共に容器内に収納した構造を有する。前記二次電池は、前記水素吸蔵合金の代りにカドミウム化合物を含む負極を備えたニッケルカドミウム二次電池と電圧の互換性があり、かつ前記ニッケルカドミウム二次電池よりも高容量であるという優れた特性を有する。

【0005】 このようなニッケル水素二次電池は、ニッケルカドミウム二次電池よりも高容量であるものの、基本的には前記ニッケルカドミウム二次電池と同じ構成を有し、充電状態で高温にて保管したときの自己放電特性に問題がある。

【0006】 前記ニッケルカドミウム二次電池の高温保管時の自己放電は、(1) セパレータの酸化分解によって発生する不純物（例えば硝酸イオン、亜硝酸イオン、アンモニア）のために起こる正極の充電生成物である  $\text{NiOOH}$  の還元反応と、(2) 前記  $\text{NiOOH}$  の自己分解反応の 2 つが起因して生じる。このうち、前記 (2) の  $\text{NiOOH}$  の自己分解反応は、前記 (1) の  $\text{NiOOH}$  の還元反応よりも遅いため、高温保管時の自己放電反応の主因は、前記 (1) の  $\text{NiOOH}$  の還元反応であると考えられている。

【0007】 前述したセパレータの酸化分解は、親水性の観点からニッケルカドミウム二次電池に広く用いられているポリアミド繊維からなる不織布をセパレータとして用いた場合に特に顕著に現れ、ポリアミド系合成樹脂繊維が酸化分解されて発生する前記不純物が正極の  $\text{NiOOH}$  を還元して自己放電反応を助長する。

【0008】 このようなことから前記ニッケルカドミウム二次電池では、前記ポリアミド系繊維よりも耐酸性に優れるものの、基本的に疎水性であるポリオレフィン繊維を親水化処理して使用することが試みられている。

【0009】 一方、ニッケル水素二次電池は前記ニッケルカドミウム二次電池と異なり、負極に水素吸蔵合金を用いることで、前記ニッケルカドミウム二次電池に比べて高容量化を図っている。前記負極の水素吸蔵合金は、温度と圧力によって水素ガスを吸蔵・放出することができる。この水素ガスを可逆的に吸蔵・放出できる性質を利用して、温度と圧力の代わりに電気化学的に水素ガスの吸蔵・放出を行い、ニッケルカドミウム二次電池に比べて高容量の二次電池を実現している。前記水素吸蔵合金は、その組成に応じて各温度における平衡圧と水素吸蔵量が決まっている。前記平衡圧と水素吸蔵量は、水素吸蔵合金の組成によって若干異なるが、一般に温度が上昇するのに伴って前記平衡圧が高くなり、水素の吸蔵量が減少する。その結果、前記水素吸蔵合金の水素吸蔵量の減少によって、その水素吸蔵合金に蓄えきれなかった水素ガスを放出する。

【0010】 上述した性質を有する水素吸蔵合金を負極として用いたニッケル水素二次電池は、高温保管時には水素吸蔵合金の平衡圧が上昇するために水素の吸蔵量が減少し、水素ガスが水素吸蔵合金から放出され、電池内に充満するという、ニッケルカドミウム二次電池では起こり得なかった現象が起こる。発生した水素ガスは、電池内に高濃度で存在するため、正極の  $\text{NiOOH}$  を還元する反応が起こり、自己放電が生じる。したがって、ニッケル水素二次電池において高温保管時の自己放電特性を改善するためには、ニッケルカドミウム二次電池の自己放電特性の改善の時に明らかになった前述した 2 つの原因、つまり (1) セパレータの酸化分解によって発生する不純物のための正極の充電生成物である  $\text{NiOOH}$  の還元反応と、(2)  $\text{NiOOH}$  の自己分解反応、の他にニッケルカドミウム二次電池では起こり得なかった

(3) 高温保管時に水素吸蔵合金から必然的に放出される水素ガスによる  $\text{NiOOH}$  の還元反応、という問題も解決する必要がある。

【0011】 このような問題を解決するには、高温保管時に水素吸蔵合金を含む負極から必然的に発生する水素ガスが正極に到達しないような工夫が必要である。従来、ニッケル水素二次電池においてポリオレフィン繊維に界面活性剤を施して親水性を付与したセパレータを用いることが試みられている。しかしながら、前記セパレ

ータを備えた二次電池は充放電を繰り返すと、前記界面活性剤が徐々に溶け出して親水性が低下する問題があった。

【0012】ポリオレフィン繊維にフッ素処理を施したり、発煙硫酸、濃硫酸中に浸漬してスルホン基を導入するスルホン化処理を施したり、或いはカルボキシル基などの親水性のビニルポリマーをグラフト重合するなどの親水化処理を施し、さらに前記処理に加えて繊維径を規定したセパレータを用いることにより、長期間にわたって良好な保液性を有し、繊維の隙間に保持された電解液によって水素が正極側に透過するのを抑制して自己放電を改善することが行われている。

【0013】しかしながら、前述した親水化処理、繊維径規定されたセパレータを備えたニッケル水素二次電池では、自己放電特性の改善と充放電サイクルの長寿命化とを実現することが困難であった。特に、二次電池において活物質の充填量を増大させるためにペースト式正極や、ペースト式負極を用いる場合、前記セパレータ中の電解液が前記ペースト式の正負極に含まれる結着剤に吸収される。このため、前記セパレータ中の電解液は充放電サイクルの進行に伴って保持量が減少し、二次電池の内部抵抗が上昇し、充放電サイクル寿命が大幅に低下する。また、前記ペースト式正極の活物質として水酸化ニッケルを用いると、この正極は充放電サイクルの進行に伴って膨張してセパレータ中の電解液を吸収する傾向があるため、前記充放電サイクル寿命の低下が顕著になる。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、自己放電特性の改善と充放電サイクルの長寿命化を達成したニッケル水素二次電池を提供しようとするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるニッケル水素二次電池は、親水化されたポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布を含み、窒素を用いる BET 法による比表面積が  $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  のセパレータを備えたことを特徴とするものである。

【0016】前記セパレータは、親水基を持つビニルモノマーでグラフト共重合されたポリオレフィン系合成樹脂繊維の不織布を含み、かつ前記グラフト共重合の割合は滴定法により求められるイオン交換量で  $0.2 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  であることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるニッケル水素二次電池（円筒形ニッケル水素二次電池）の例を図1を参照して説明する。図1に示すように有底円筒状の容器1内には、正極2とセパレータ3と負極4とを積層してスパイラル状に捲回することにより作製された電極群5が収納されている。前記負極4は、前記電極群5の最外周に配置されて前記容器1と電気的に接触している。

アルカリ電解液は、前記容器1内に収容されている。中央に穴6を有する円形の封口板7は、前記容器1の上部開口部に配置されている。リング状の絶縁性ガスケット8は、前記封口板7の周縁と前記容器1の上部開口部内面の間に配置され、前記上部開口部を内側に縮径するカシメ加工により前記容器1に前記封口板7を前記ガスケット8を介して気密に固定している。正極リード9は、一端が前記正極2に接続、他端が前記封口板7の下面に接続されている。帽子形状をなす正極端子10は、前記封口板7上に前記穴6を覆うように取り付けられている。ゴム製の安全弁11は、前記封口板7と前記正極端子10で囲まれた空間内に前記穴6を塞ぐように配置されている。中央に穴を有する絶縁材料からなる円形の押え板12は、前記正極端子10上に前記正極端子10の突起部がその押え板12の前記穴から突出されるように配置されている。外装チューブ13は、前記押え板12の周縁、前記容器1の側面及び前記容器1の底部周縁を被覆している。

【0018】次に、前記正極2、負極4、セパレータ3および電解液について説明する。

1) 正極2

この正極2は、ニッケル化合物、例えば水酸化ニッケルを含有する。

【0019】前記水酸化ニッケルにおいて、Co、Cu、Zn、Al、Mn、Ca、Mg、Fe、Siのような金属を共沈することを許容する。前記正極2は、例えば水酸化ニッケルのようなニッケル化合物粉末に導電材を添加し、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを金属多孔体からなる三次元構造の基板に充填し、乾燥した後、成形することにより作製される。

【0020】前記導電材料としては、例えば金属コバルト、コバルト酸化物、コバルト水酸化物等を挙げることができる。前記結着剤としては、例えばカルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。

【0021】前記金属多孔体としては、例えばスポンジ状、繊維状、もしくはフェルト状のものを挙げることができる。

2) 負極4

この負極4は、水素吸蔵合金粉末を含有する。

【0022】前記水素吸蔵合金としては、格別制限されるものではなく、電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、かつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであればよい。この水素吸蔵合金としては、例えば  $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{MmNi}_5$  (Mm; ミッシュメタル)、 $\text{LmNi}_5$  (Lm; ランタン富化したミッシュメタル)、またはこれらのNiの一部をAl、Mn、Co、Ti、Cu、Zn、Zr、Cr、Bのような元素で

置換した多元素系のもの、もしくはTiNi系、TiFe系のを挙げるができる。中でも、一般式 $L_m N_i M_n A_z$  (ただし、AはAl, Coから選ばれる少なくとも一種の金属、原子比 $x, y, z$ はその合計値が $4 \leq x+y+z \leq 5.4$ を示す)で表されるものをを用いることが好ましい。

【0023】前記式負極4は、例えば水素吸蔵合金粉末に導電材を添加し、結着剤および水と共に混練してペーストを調製し、このペーストを導電性基板に充填し、乾燥した後、成形することにより作製される。

【0024】前記結着剤としては、前記正極2で用いたのと同様なものを挙げるができる。前記導電材としては、例えばカーボンブラック等を用いることができる。

【0025】前記導電性基板としては、パンチドメタル、エキスパンデッドメタル、穿孔剛板、ニッケルネットなどの二次元基板や、フェルト状金属多孔体や、スポンジ状金属基板などの三次元基板を挙げるができる。

【0026】3) セパレータ3

このセパレータ3は、親水化されたポリオレフィン系樹脂繊維の不織布を含有し、かつ窒素を用いるBET法による比表面積が $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0027】前記ポリオレフィン系樹脂繊維としては、ポリオレフィン繊維、ポリオレフィン繊維からなる芯材表面に前記ポリオレフィン繊維とは異なるポリオレフィン繊維が被覆された芯鞘構造の複合繊維、互いに異なるポリオレフィン繊維同志が円形に接合された分割構造の複合繊維等を挙げるができる。前記ポリオレフィンとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどを

【0028】前記ポリオレフィン系樹脂繊維の不織布は、目付け量が $30 \sim 70 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。前記不織布の目付け量が $30 \text{ g/m}^2$ 未満にすると、セパレータの強度を低下させる恐れがある。一方、前記不織布の目付け量が $70 \text{ g/m}^2$ を超えると容量が低下する恐れがある。

【0029】前記不織布は、例えば乾式法、湿式法、スパンボンド法、メルトブロー法等によって作製される。このような方法のうち、スパンボンド法、メルトブロー法、分割法は比表面積を増大できるため有効である。

【0030】前記ポリオレフィン系樹脂繊維の不織布の親水化処理としては、例えばフッ素化処理、スルホン化処理、カルボキシル基などの親水性のビニルポリマーのグラフト重合処理を挙げるができる。

【0031】特に、親水性のビニルポリマーのグラフト重合処理が好ましい。ここで、親水基を有するビニルモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、前

記アクリル酸や前記メタクリル酸のエステル類、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、スチレンスルホン酸、スチレンなどの直接酸又は塩基と反応して塩を形成し得る官能基を有するもの、もしくはグラフト重合された後に加水分解して塩を形成し得る官能基を有するものを挙げるができる。中でも、アクリル酸は前記ビニルモノマーとして好適である。前記グラフト重合は、前記不織布を親水性のビニルポリマーの溶液に浸漬して表面にビニルポリマーを塗布した後、紫外線、電子線、X線のような電離放射線のようなエネルギービームを照射することによりなされる。

【0032】前記ビニルモノマーのグラフト重合割合は、以下に説明する滴定により求められるイオン交換量で $0.2 \sim 2.0 \text{ meq/g}$  (mile-equivalent per gram) であることが好ましい。前記イオン交換量を $0.2 \text{ meq/g}$ 未満にすると、前記不織布に対するグラフト共重合割合が低下して前記セパレータの保液性が低下する恐れがある。一方、前記イオン交換量が $2.0 \text{ meq/g}$ を超えると、前記二次電池を大電流放電した際の作動電圧が低下する恐れがある。

【0033】(滴定法) まず、試料 (例えばポリオレフィン繊維からなる不織布をアクリル酸によりグラフト共重合したもの)  $0.5 \sim 1 \text{ g}$  を $100 \text{ ml}$  のポリエチレン製広口瓶に取り、 $1 \text{ N-HCl}$  溶液 $100 \text{ ml}$  を加え、試料が浮き上がっている場合には完全に沈めた後、 $60^\circ\text{C}$  の恒温槽に1時間保存する。つづいて、前記試料をイオン交換水 $200 \text{ ml}$  が入ったビーカーに移し、ガラス棒で攪拌し、イオン交換水を取り替えながら洗浄液のpHが $6 \sim 7$ になるまで洗浄する。試料の水切りを行い、ステンレス製バット上に広げ、 $100^\circ\text{C}$  の乾燥器で1時間乾燥する。冷却後、前記試料の重さを $0.1 \text{ mg}$  まで量り、 $100 \text{ ml}$  のポリエチレン製広口瓶に移し、それら $0.01 \text{ N-KOH}$  溶液を $110 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$  を加える。一方、ブランク試料として同様に $100 \text{ ml}$  のポリエチレン製広口瓶に $0.01 \text{ N-KOH}$  溶液を $110 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$  採取する。ひきつづき、これらの広口瓶を $60^\circ\text{C}$  の恒温槽に入れ、30分間毎に軽く振り混ぜ、2時間保存する。前記各広口瓶を軽く振り混ぜた後、試料をそれぞれ取り出し、室温になるまで放冷する。放冷後の試験溶液約 $100 \text{ g}$  を $200 \text{ ml}$  のコニカルビーカーに $0.01 \text{ g}$  まで量り取り、フェノールフタレインを指示薬とし、 $0.1 \text{ N-HCl}$  溶液で中和滴定する。また、ブランク試験溶液も同様に操作して滴定する。このような滴定によりカリウムイオン交換量を下記数1に示す式により算出する。

【0034】

【数1】

(5)

$$I.E.C. = \frac{T_1 \times (S_1 / S_2) - T_2}{W_1} \times \frac{E_1}{S_1} \times 0.1 \times F$$

ここで、I.E.C. ; カリウムイオン交換量 (meq/g)

$T_1$  ; 試料溶液の滴定に要した 0.1N-HCl 溶液の量 (mL)

$T_2$  ; ブランク溶液の滴定に要した 0.1N-HCl 溶液の量 (mL)

$S_1$  ; 採取した試料溶液の重量 (g)

$S_2$  ; 採取したブランク溶液の重量 (g)

$W_1$  ; 乾燥後の試料の重量 (g)

$E_1$  ; 添加した 0.01N-KOH 溶液の量 (g)

$F$  ; 0.1N-HCl 溶液のファクタ

【0035】BET法による比表面面積が  $0.5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上のセパレータは、多量の電解液を保持することができると共に、繊維の隙間を含む表面に電解液膜を形成することが可能になる。一方、BET法による比表面面積が  $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  を超えるセパレータは、保形性が低下して、電池の製造上、問題になる引張強度が低下する恐れがある。より好ましいセパレータのBET法による比表面積は、 $1.0 \sim 4.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  である。

【0036】4) アルカリ電解液

このアルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム (NaOH) と水酸化リチウム (LiOH) の混合液、水酸化カリウム (KOH) と LiOH の混合液、KOH と LiOH と NaOH の混合液等を用いることができる。

【0037】以上説明したように本発明に係るニッケル水素二次電池は、親水化されたポリオレフィン系樹脂繊維の不織布を含有し、窒素を用いるBET法による比表面積が  $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  であるセパレータを備えた構造を有する。

【0038】このような構成のセパレータによれば、親水化処理が施されたポリオレフィン系樹脂繊維の不織布を含み、かつBET法により規定する所定の比表面積を有するため、多量の電解液を保持することができると共に、繊維の隙間を含む表面に電解液膜を形成することが可能になる。前記電解液膜は、ニッケル水素二次電池の高温保管時において、前記負極の水素吸蔵合金から発生する水素ガスが前記セパレータを透過して正極に達するのを防止できるため、前記正極の還元による自己放電を抑制することができる。

【0039】また、前記セパレータは多量の電解液が保持されるため、充放電サイクルに際し、正極が膨張して電解液を吸収しても十分な電解液量を維持できる。その結果、充放電サイクルの進行に伴う内部抵抗の上昇を抑制できる。したがって、本発明は高温保管時の自己放電

の抑制と充放電サイクル寿命の向上とを達成したニッケル水素二次電池を提供することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図1を参照して詳細に説明する。

(実施例1)

<ペースト式負極の作製>市販のランタン富化したミッシュメタルLmおよびNi、Co、Mn、Alを用いて高周波炉によって、 $\text{LmNi}_{4.0} \text{Co}_{0.4} \text{Mn}_{0.3} \text{Al}_{0.3}$  の組成からなる水素吸蔵合金を作製した。前記水素吸蔵合金を機械粉砕し、これを200メッシュのふるいを通して。得られた合金粉末100重量部に対してポリアクリル酸ナトリウム0.5重量部、カルボキシメチルセルロース(CMC)0.125重量部、ポリテトラフルオロエチレンのディスパージョン(比重1.5, 固形分60wt%)2.5重量部および導電材としてカーボン粉末1.0重量部を水50重量部と共に混合することによって、ペーストを調製した。このペーストをパンチドメタルに塗布、乾燥した後、加圧成型することによってペースト式負極を作製した。

【0041】<ペースト式正極の作製>水酸化ニッケル粉末90重量部および酸化コバルト粉末10重量部からなる混合粉体に、前記水酸化ニッケル粉末に対してカルボキシメチルセルロース0.3重量部、ポリテトラフルオロエチレンの懸濁液(比重1.5, 固形分60重量%)を固形分換算で0.5重量部添加し、これらに純水を45重量部添加して混練することによりペーストを調製した。つづいて、このペーストをニッケルメッキ繊維基板内に充填した後、更にその両表面に前記ペーストを塗布し、乾燥し、ローラプレスを行って圧延することによりペースト式正極を作製した。

【0042】<セパレータの作製>ポリプロピレン樹脂とポリエチレン繊維が互いに隣接して配列された繊維径  $4 \mu\text{m}$ 、目付け量が  $25 \text{ g} / \text{m}^2$  である分割繊維と、ポ

リプロピレン樹脂とポリエチレン繊維とからなり、繊維径  $10\ \mu\text{m}$ 、目付け量が  $25\ \text{g}/\text{m}^2$  である複合繊維と乾式法により厚さ  $0.18\ \text{mm}$  の不織布を作製した。つづいて、前記不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥することにより窒素による BET 法の比表面積が  $2.6\ \text{m}^2/\text{g}$  のセパレータを作製した。得られたセパレータのアクリル酸モノマーをグラフト共重合割合を前述した滴定法により測定した。その結果、カリウムのイオン交換量は  $0.8\ \text{meq}/\text{g}$  であった。

【0043】次いで、前記セパレータを前記負極と前記正極との間に介装し、渦巻状に捲回して電極群を作製した。このような電極群と  $7\ \text{N}$  の  $\text{KOH}$  および  $1\ \text{N}$  の  $\text{LiOH}$  からなる電解液を有底円筒状容器に収納して前述した図 1 に示す構造を有する AA サイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0044】（実施例 2）次に説明するセパレータを用いた以外、実施例 1 と同様な図 1 に示す構造を有する AA サイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0045】まず、繊維径  $11\ \mu\text{m}$ 、目付け量が  $55\ \text{g}/\text{m}^2$  のポリプロピレン樹脂繊維を乾式法により厚さ  $0.18\ \text{mm}$  の不織布を作製した。つづいて、前記不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥することにより窒素による BET 法の比表面積が  $1.7\ \text{m}^2/\text{g}$  のセパレータを作製した。得られたセパレータのアクリル酸モノマーをグラフト共重合割合を前述した滴定法により測定した結果、カリウムのイオン交換量は  $0.8\ \text{meq}/\text{g}$  であった。

【0046】（実施例 3）次に説明するセパレータを用いた以外、実施例 1 と同様な図 1 に示す構造を有する AA サイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0047】まず、それぞれ繊維径  $20\ \mu\text{m}$ 、目付け量が  $55\ \text{g}/\text{m}^2$  のポリプロピレン樹脂繊維及びポリエチレン樹脂繊維を乾式法により厚さ  $0.18\ \text{mm}$  の不織布を作製した。つづいて、前記不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥することにより窒素による BET 法の比表面積が  $1.4\ \text{m}^2/\text{g}$  のセパレータを作製した。得られたセパレータのアクリル酸モノマーをグラフト共重合割合を前述した滴定法により測定した結果、カリウムのイオン交換量は  $0.8\ \text{meq}/\text{g}$  であった。

【0048】（実施例 4）次に説明するセパレータを用いた以外、実施例 1 と同様な図 1 に示す構造を有する AA サイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0049】まず、繊維径  $2\ \mu\text{m}$ 、目付け量が  $50\ \text{g}/$

$\text{m}^2$  のポリプロピレン樹脂繊維を乾式法により厚さ  $0.18\ \text{mm}$  の不織布を作製した。つづいて、前記不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥することにより窒素による BET 法の比表面積が  $3.5\ \text{m}^2/\text{g}$  のセパレータを作製した。得られたセパレータのアクリル酸モノマーをグラフト共重合割合を前述した滴定法により測定した結果、カリウムのイオン交換量は  $0.8\ \text{meq}/\text{g}$  であった。

【0050】（比較例 1）次に説明するセパレータを用いた以外、実施例 1 と同様な図 1 に示す構造を有する AA サイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0051】まず、繊維径  $25\ \mu\text{m}$ 、目付け量が  $60\ \text{g}/\text{m}^2$  のポリプロピレン樹脂繊維を乾式法により厚さ  $0.18\ \text{mm}$  の不織布を作製した。つづいて、前記不織布をアクリル酸水溶液に浸漬した後、紫外線を照射してアクリル酸モノマーをグラフト共重合させた。この不織布を洗浄して未反応のアクリル酸を除去した後、乾燥することにより窒素による BET 法の比表面積が  $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$  のセパレータを作製した。得られたセパレータのアクリル酸モノマーをグラフト共重合割合を前述した滴定法により測定した結果、カリウムのイオン交換量は  $0.8\ \text{meq}/\text{g}$  であった。

【0052】（比較例 2）次に説明するセパレータを用いた以外、実施例 1 と同様な図 1 に示す構造を有する AA サイズの円筒形ニッケル水素二次電池を組み立てた。

【0053】まず、それぞれ繊維径が  $20\ \mu\text{m}$ 、目付け量が  $60\ \text{g}/\text{m}^2$  のポリプロピレン樹脂繊維およびポリエチレン樹脂繊維を乾式法により厚さ  $0.18\ \text{mm}$  の不織布を作製した。つづいて、前記不織布を界面活性剤により処理することにより窒素による BET 法の比表面積が  $1.2\ \text{m}^2/\text{g}$  のセパレータを作製した。

【0054】得られた実施例 1～4 および比較例 1, 2 の二次電池について、 $1\ \text{CmA}$  で  $150\%$  充電した後、 $1\ \text{CmA}$  で電池電圧が  $1.0\ \text{V}$  に達するまで放電する充放電サイクルを 3 回繰り返した。その後、 $1\ \text{CmA}$  で  $150\%$  充電した状態で  $45^\circ\text{C}$  の恒温槽に 14 日間保管した後、 $1\ \text{CmA}$  で電池電圧が  $1.0\ \text{V}$  に達するまで放電し、放電容量（残存容量）を測定した。 $45^\circ\text{C}$  の恒温槽で 14 日間保管する前の  $1\ \text{CmA}$  で  $150\%$  充電し、 $1\ \text{CmA}$  で電池電圧が  $1.0\ \text{V}$  まで放電した時の放電容量を  $C_0$  とし、 $45^\circ\text{C}$  の恒温槽で 14 日間保管した後の放電容量を  $C_r$  とした時、容量残存率を下記式から求めた。

【0055】容量残存率 (%) =  $(C_r / C_0) \times 100$

図 2 には各二次電池における保管日数と前記式から求めた容量残存率との関係を示す。図 2 から明らかなよう

に、窒素による BET 法の比表面積が  $0.5$  から  $5.0$

$\text{m}^2/\text{g}$ である親水化処理が施されたポリオレフィン樹脂繊維の不織布からなるセパレータを備えた実施例1～4の二次電池は比較例1, 2の二次電池に比べて高温保管時の自己放電特性が向上されることがわかる。

【0056】また、得られた実施例1～4および比較例1, 2の二次電池について、1CmAで150%充電した後、1CmAで電池電圧が1.0Vに達するまで放電する充放電サイクルを繰り返し、サイクル数比に対する放電容量比を求めた。その結果を図3に示す。なお、図3の縦軸の放電容量比は、1サイクル目の放電容量を100とし、実施例1～4および比較例1, 2の二次電池のそれ以降のサイクルにおける放電容量を示している。図3の横軸のサイクル数比は、実施例1の二次電池の放電容量が1サイクル目の放電容量の80%に達したサイクル数を100として、実施例1～4および比較例1, 2のサイクル数を示している。

【0057】図3から明らかなように、本発明の実施例1～4の二次電池は比較例1, 2の二次電池に比べて充放電サイクル寿命が長いことがわかる。なお、実施例1～4では親水化処理をアクリル酸グラフト重合処理により行なったが、フッ素処理、スルホン化処理を行なって\*

\*も実施例1～4と同様な効果が得られることが確認された。前記実施例1～4では、円筒型のニッケル水素二次電池について説明したが、角型ニッケル水素二次電池にも同様に適用できる。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば高温保管時の自己放電特性を改善し、さらに充放電サイクルの長寿命化を達成したニッケル水素二次電池を提供できる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のニッケル水素二次電池を示す斜視図。

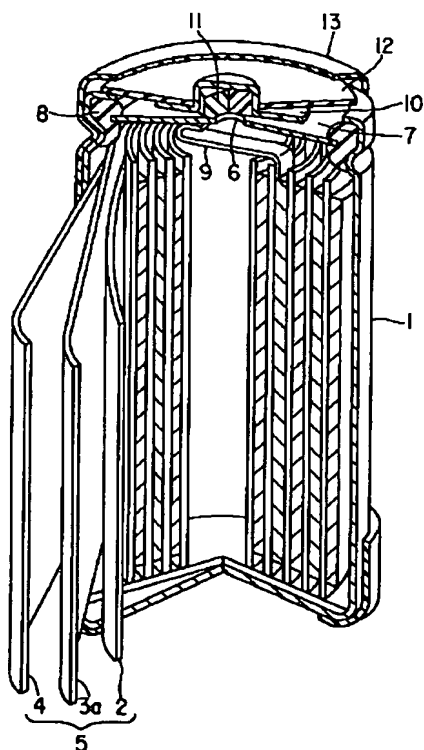
【図2】実施例1～4および比較例1, 2の二次電池における保管日数と容量残存率との関係を示す特性図。

【図3】実施例1～4および比較例1, 2の二次電池におけるサイクル数比と放電容量比との関係を示す特性図。

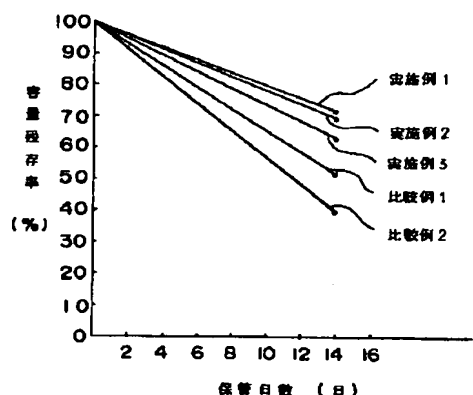
【符号の説明】

- 1・・・容器、
- 2・・・正極、
- 3・・・セパレータ、
- 4・・・負極。

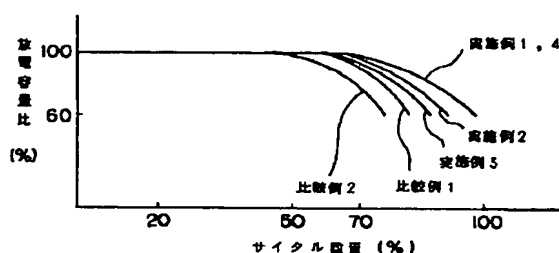
【図1】



【図2】



【図3】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-135096  
 (43)Date of publication of application : 21.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 2/16  
 H01M 10/30

(21)Application number : 09-300624  
 (22)Date of filing : 31.10.1997

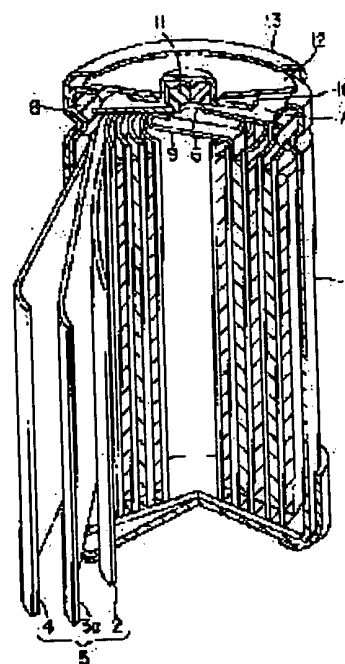
(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD  
 (72)Inventor : TSUKIASHI MASAHIKO  
 SUZUKI HIROSHI  
 TERAOKA HIROHITO

**(54) NICKEL-HYDROGEN SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To suppress the self discharge reaction, to improve the characteristics, and to improve charge/discharge cycle by providing a separator which contains a nonwoven fabric of a hydrophilic polyolefinic synthetic resin and has the specific surface in a specific range by BET method using nitrogen.

**SOLUTION:** A nonwoven fabric of polyolefinic resin fiber of METSUK 30-70 g/m<sup>2</sup> is polymerized and made hydrophilic so that the graft polymerization rate of hydrophilic vinyl polymer becomes 0.2-2.0 mag/g in ion exchange quantity. The specific surface by BET method is set to 0.5-5.0 m<sup>2</sup>/g so that a lot of electrolyte can be held while holding an automorphic performance, and an electrolyte film is formed on the surface including a clearance of a fiber. This constitution can suppress oxidative decomposition of the separator so as to suppress the self discharge caused by generation of impurities and prevent the gaseous hydrogen generated from hydrogen storage alloy of the negative electrode 4 from passing the separator 3 and reaching the positive electrode 2 so as to suppress the self discharge.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.05.2001  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.04.2003  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's



**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The nickel hydrogen rechargeable battery characterized by equipping the specific surface area by the BET adsorption method using nitrogen with the separator of 0.5-5.0m<sup>2</sup> / g including the nonwoven fabric of the polyolefine system plastic fiber by which hydrophilization was carried out.

[Claim 2] The rate of said graft copolymerization is a nickel hydrogen rechargeable battery according to claim 1 characterized by being 0.2 - 2.0 meq/g in the amount of ion exchanges calculated by the titrimetric method, including the nonwoven fabric of the polyolefine system plastic fiber by which graft copolymerization was carried out by the vinyl monomer in which said separator has a hydrophilic group.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to the nickel hydrogen rechargeable battery which improved the separator.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, there is a remarkable thing in cordless-izing of electronic equipment like a cellular phone or a pocket mold notebook computer, high-performance-izing, small, and lightweight-ization. The requests of high-capacity-izing mount and, as for the rechargeable battery used as the power source of these electronic equipment, a nickel hydrogen rechargeable battery with high compatibility with a nickel cadmium rechargeable battery is used.

[0003] By the way, the opportunity used under a severe condition by environmental diversification in a nickel hydrogen rechargeable battery follows on increasing, and improvement in the self-discharge property of a cell and the reinforcement of a charge-and-discharge cycle are demanded.

[0004] A nickel hydrogen rechargeable battery has the structure which contained in the container the electrode group which infixed the separator between the positive electrode containing a nickel compound like nickel hydroxide, and the negative electrode containing a hydrogen storing metal alloy, and was produced with the alkali electrolytic solution. Said rechargeable battery has the compatibility of the nickel cadmium rechargeable battery equipped with the negative electrode which contains a cadmium compound instead of said hydrogen storing metal alloy, and an electrical potential difference, and it has the outstanding property of being high capacity, rather than said nickel cadmium rechargeable battery.

[0005] Rather than a nickel cadmium rechargeable battery, although such a nickel hydrogen rechargeable battery is high capacity, it has the same configuration as said nickel cadmium rechargeable battery fundamentally, and a problem is in the self-discharge property when keeping it at an elevated temperature in the state of charge.

[0006] the reduction reaction of NiOOH which is the charge product of the positive electrode with which the self-discharge at the time of elevated-temperature storage of said nickel cadmium rechargeable battery happens for the impurity (for example, nitrate ion, nitrite ion, ammonia) generated by the oxidative degradation of (1) separator, and (2) -- two of the autolysis reactions of said NiOOH originate and arise. Among these, since the autolysis reaction of NiOOH of the above (2) is slower than the reduction reaction of NiOOH of the above (1), it is thought that the main factor of the self-discharge reaction at the time of elevated-temperature storage is the reduction reaction of NiOOH of the above (1).

[0007] Especially, it appears notably, said impurity which oxidative degradation of the polyamide system plastic fiber is carried out, and it generates returns NiOOH of a positive electrode, and the oxidative degradation of the separator mentioned above promotes a self-discharge reaction, when the nonwoven fabric which consists of a polyamide fiber widely used for the nickel cadmium rechargeable battery from a viewpoint of a hydrophilic property is used as a separator.

[0008] Since it is such, although said polyamide fiber is excelled in oxidation resistance with said nickel cadmium rechargeable battery, to use the polyolefine fiber which is hydrophobicity fundamentally, carrying out hydrophilization processing is tried.

[0009] On the other hand, unlike said nickel cadmium rechargeable battery, a nickel hydrogen rechargeable battery is using a hydrogen storing metal alloy for a negative electrode, and is attaining high capacity-ization compared with said nickel cadmium rechargeable battery. The hydrogen storing metal alloy of said negative electrode can do occlusion and emission of hydrogen gas with temperature and a pressure. Occlusion and emission of hydrogen gas were reversibly performed for this hydrogen gas electrochemically instead of

temperature and a pressure using occlusion and the property which can be emitted, and the rechargeable battery of high capacity is realized compared with a nickel cadmium rechargeable battery. Equilibrium pressure and a hydrogen storage capacity were decided. [ in / according to the presentation / in said hydrogen storing metal alloy / each temperature ] Although said equilibrium pressure and hydrogen storage capacity change a little with presentations of a hydrogen storing metal alloy, in connection with generally temperature rising, said equilibrium pressure becomes high, and the amount of occlusion of hydrogen decreases. Consequently, the hydrogen gas which it was not able to finish storing in the hydrogen storing metal alloy is emitted by reduction of the hydrogen storage capacity of said hydrogen storing metal alloy.

[0010] The phenomenon by which the nickel hydrogen rechargeable battery using the hydrogen storing metal alloy which has the property mentioned above as a negative electrode could not be generated with the nickel cadmium rechargeable battery that hydrogen gas is emitted from a hydrogen storing metal alloy by the amount of occlusion of hydrogen decreasing since the equilibrium pressure of a hydrogen storing metal alloy rises at the time of elevated-temperature storage, and it is full in a cell happens. Since the generated hydrogen gas exists by high concentration in a cell, the reaction which returns NiOOH of a positive electrode occurs and self-discharge produces it. therefore, in order to improve the self-discharge property at the time of elevated-temperature storage in a nickel hydrogen rechargeable battery nickel -- cadmium -- a rechargeable battery -- self-discharge -- a property -- an improvement -- the time -- clear -- having become -- having mentioned above -- two -- a \*\* -- a cause -- that is, -- (-- one --) -- a separator -- oxidative degradation -- generating -- an impurity -- a sake -- a positive electrode -- charge -- a product -- it is -- NiOOH -- reduction -- a reaction -- (2 It is necessary to solve the problem of the reduction reaction of NiOOH by the hydrogen gas inevitably emitted from a hydrogen storing metal alloy at the time of (3) elevated-temperature storage which could not take place with a nickel cadmium rechargeable battery besides autolysis reaction \*\* of NiOOH.)

[0011] In order to solve such a problem, a device to which the hydrogen gas inevitably generated from the negative electrode which contains a hydrogen storing metal alloy at the time of elevated-temperature storage does not reach a positive electrode is required. To use conventionally the separator which gave the surfactant to polyolefine fiber in the nickel hydrogen rechargeable battery, and gave the hydrophilic property is tried. However, the rechargeable battery equipped with said separator had the problem to which said surfactant begins to melt into gradually and a hydrophilic property falls, when charge and discharge were repeated.

[0012] Perform sulfonation processing which is immersed into an oleum and concentrated sulfuric acid and introduces a sulfone radical, or [ giving the fluoridization to polyolefine fiber ] Or by performing hydrophilization processing of carrying out the graft polymerization of the vinyl polymer of hydrophilic properties, such as a carboxyl group, and using the separator which specified the diameter of fiber further in addition to said processing Having good solution retention over a long period of time, controlling that hydrogen penetrates to a positive-electrode side with the electrolytic solution held in the clearance between fiber, and improving self-discharge is performed.

[0013] However, it was difficult to realize improvement of a self-discharge property and reinforcement of a charge-and-discharge cycle in the nickel hydrogen rechargeable battery equipped with the hydrophilization processing mentioned above and the separator by which the diameter convention of fiber was carried out. In order to increase the fill of an active material in a rechargeable battery especially, when using a paste type positive electrode and a paste type negative electrode, the electrolytic solution in said separator is absorbed by the binder contained in said forward paste-type negative electrode. For this reason, the amount of maintenance decreases with advance of a charge-and-discharge cycle, the internal resistance of a rechargeable battery rises, and, as for the electrolytic solution in said separator, a charge-and-discharge cycle life falls sharply. Moreover, if nickel hydroxide is used as an active material of said paste type positive electrode, in order that may expand with advance of a charge-and-discharge cycle and this positive electrode may tend to absorb the electrolytic solution in a separator, the fall of said charge-and-discharge cycle life will become remarkable.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention tends to offer the nickel hydrogen rechargeable battery which attained an improvement of a self-discharge property and the reinforcement of a charge-and-discharge cycle.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The nickel hydrogen rechargeable battery concerning this invention is characterized by equipping the specific surface area by the BET adsorption method using nitrogen with the

separator of 0.5-5.0m<sup>2</sup> / g including the nonwoven fabric of the polyolefine system plastic fiber by which hydrophilization was carried out.

[0016] It is desirable that it is 0.2 - 2.0 meq/g in the amount of ion exchanges asked for the rate of said graft copolymerization by the titrimetric method, including the nonwoven fabric of the polyolefine system plastic fiber by which graft copolymerization was carried out by the vinyl monomer in which said separator has a hydrophilic group.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the example of the nickel hydrogen rechargeable battery (cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery) concerning this invention is explained with reference to drawing 1. As shown in drawing 1, in the closed-end cylinder-like container 1, the electrode group 5 produced by carrying out the laminating of a positive electrode 2, a separator 3, and the negative electrode 4, and winding in the shape of a spiral is contained. Said negative electrode 4 is arranged at the outermost periphery of said electrode group 5, and touches said container 1 electrically. The alkali electrolytic solution is held in said container 1. The circular obturation plate 7 which has a hole 6 in the center is arranged at up opening of said container 1. The insulating ring-like gasket 8 is arranged between the periphery of said obturation plate 7, and the up opening circles side of said container 1, and is fixing said obturation plate 7 to said container 1 airtightly through said gasket 8 by caulking processing which reduces the diameter of said up opening inside. An end is connected to said positive electrode 2, and, as for the positive-electrode lead 9, connection and the other end are connected to the inferior surface of tongue of said obturation plate 7. The positive-electrode terminal 10 which makes a hat configuration is attached so that said hole 6 may be covered on said obturation plate 7. The relief valve 11 made of rubber is arranged so that said hole 6 may be plugged up in the space surrounded with said obturation plate 7 and said positive-electrode terminal 10. The circular pressure plate 12 which consists of an insulating material which has a hole in the center is arranged so that the height of said positive-electrode terminal 10 may be projected from said hole of the pressure plate 12 on said positive-electrode terminal 10. The sheathing tube 13 has covered the periphery of said pressure plate 12, the side face of said container 1, and the pars-basilaris-occipitalis periphery of said container 1.

[0018] Next, said positive electrode 2, a negative electrode 4, a separator 3, and the electrolytic solution are explained.

1) a positive electrode 2 -- this positive electrode 2 contains a nickel compound, for example, nickel hydroxide.

[0019] In said nickel hydroxide, it permits coprecipitating a metal like Co, Cu, Zn, aluminum, Mn, calcium, Mg, Fe, and Si. Electric conduction material is added to nickel compound powder like nickel hydroxide, it kneads with a binder and water and a paste is prepared, said positive electrode 2 fills up with this paste the substrate of the three-dimensional structure which consists of a metal porous body, and after drying, it is produced by fabricating.

[0020] As said electrical conducting material, metal cobalt, cobalt oxide, a cobalt hydroxide, etc. can be mentioned, for example. As said binder, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, sodium polyacrylate, polytetrafluoroethylene, etc. can be mentioned, for example.

[0021] As said metal porous body, the thing of the shape of the shape of sponge, fibrous, or felt can be mentioned, for example.

2) a negative electrode 4 -- this negative electrode 4 contains hydrogen storing metal alloy powder.

[0022] What is necessary is not to be restricted exceptionally, and to be able to carry out the occlusion of the hydrogen electrochemically generated in the electrolytic solution as said hydrogen storing metal alloy, and just to be able to emit the occlusion hydrogen easily at the time of discharge. As this hydrogen storing metal alloy, the thing of the thing of the multi-element system which permuted some of LaNi<sub>5</sub>, MmNi(s)<sub>5</sub> (Mm; misch metal), LmNi(s)<sub>5</sub> (misch metal which carried out Lm; lanthanum enrichment), or these nickel by element like aluminum, Mn, Co, Ti, Cu, Zn, Zr, Cr, and B, for example or a TiNi system, and a TiFe system can be mentioned. It is desirable to use what is expressed with a general formula LmN<sub>x</sub> M<sub>y</sub> A<sub>z</sub> (however, as for at least a kind of metal and atomic ratio x as which A is chosen from aluminum and Co, and y and z, the total value shows 4.8 ≤ x+y+z ≤ 5.4) especially.

[0023] Electric conduction material is added for example, to hydrogen storing metal alloy powder, it kneads with a binder and water and a paste is prepared, said formula negative electrode 4 fills up a conductive substrate with this paste, and after drying, it is produced by fabricating.

[0024] As said binder, having used with said positive electrode 2 and the same thing can be mentioned. As said electric conduction material, carbon black etc. can be used, for example.

[0025] As said conductive substrate, 2-dimensional substrates, such as punched metal, an expanded metal, a perforated rigid plate, and a nickel network, a felt-like metal porous body, and Motoki Mitsugi plates, such as a sponge-like metal substrate, can be mentioned.

[0026] 3) a separator 3 -- this separator 3 contains the nonwoven fabric of the polyolefine system resin fiber by which hydrophilization was carried out, and the specific surface area by the BET adsorption method using nitrogen is 0.5-5.0m<sup>2</sup> / g.

[0027] As said polyolefine system resin fiber, the bicomponent fiber of the sheath-core structure with which polyolefine fiber which is different from said polyolefine fiber on the core material front face which consists of polyolefine fiber and polyolefine fiber was covered, the bicomponent fiber of block construction to which a mutually different polyolefine fiber comrade was joined circularly can be mentioned. As said polyolefine, polyethylene, polypropylene, etc. can be mentioned, for example.

[0028] the nonwoven fabric of said polyolefine system resin fiber -- the amount of superintendent officers -- 30 - 70 g/m<sup>2</sup> it is -- things are desirable. The amount of superintendent officers of said nonwoven fabric is 30 g/m<sup>2</sup>. When it is made the following, there is a possibility of reducing the reinforcement of a separator. On the other hand, the amount of superintendent officers of said nonwoven fabric is 70 g/m<sup>2</sup>. When it exceeds, there is a possibility that capacity may fall.

[0029] Said nonwoven fabric is produced by dry process, the wet method, the span bond method, the melt blowing method, etc. Among such approaches, since the span bond method, the melt blowing method, and a split plot experiment can increase specific surface area, they are effective.

[0030] As hydrophilization processing of the nonwoven fabric of said polyolefine system resin fiber, graft polymerization processing of the vinyl polymer of hydrophilic properties, such as fluorination processing, sulfonation processing, and a carboxyl group, can be mentioned, for example.

[0031] Especially, graft polymerization processing of the vinyl polymer of a hydrophilic property is desirable. Here, the thing which has the functional group which reacts, for example with direct acids, such as ester of an acrylic acid, a methacrylic acid, said acrylic acid, or said methacrylic acid, vinylpyridine, vinyl pyrrolidone, a styrene sulfonic acid, and styrene, or a base, and can form a salt as a vinyl monomer which has a hydrophilic group, or the thing which has the functional group which hydrolyzes after graft polymerization is carried out, and can form a salt can be mentioned. Especially, the acrylic acid is suitable as said vinyl monomer. Said graft polymerization is made by irradiating a energy beam like ionizing radiation like ultraviolet rays, an electron ray, and an X-ray, after immersing said nonwoven fabric in the solution of the vinyl polymer of a hydrophilic property and applying vinyl polymer to a front face.

[0032] As for the graft polymerization rate of said vinyl monomer, it is desirable that it is 0.2 - 2.0 meq/g (mile-equivalent per gram) in the amount of ion exchanges calculated by the titration explained below. When said amount of ion exchanges is made into less than 0.2 meq/g, there is a possibility that the graft copolymerization rate to said nonwoven fabric may fall, and the solution retention of said separator may fall. On the other hand, when said amount of ion exchanges exceeds 2.0 meq/g, there is a possibility that the operating potential at the time of carrying out high current discharge of said rechargeable battery may fall.

[0033] (Titrimetric method) First, Samples (for example, thing which carried out the graft copolymerization of the nonwoven fabric which consists of polyolefine fiber with the acrylic acid) 0.5-1g are taken to the 100ml wide mouthed bottle made from polyethylene, and 100ml of 1N-HCl solutions is added, and when the sample has come floating, after sinking completely, it saves at a 60-degree C thermostat for 1 hour. It continues, said sample is moved to the beaker containing 200ml of ion exchange water, and it agitates with a glass rod, and it washes until pH of a penetrant remover is set to 6-7, exchanging ion exchange water. It drains off water from a sample, extends on the bat made from stainless steel, and dries with a 100-degree C oven for 1 hour. The weight of said sample is measured to 0.1mg after cooling, it moves to the 100ml wide mouthed bottle made from polyethylene, and 110g\*\*0.01g is added for a these 0.01N-KOH solution. On the other hand, 110g\*\*0.01g of 0.01N-KOH solutions is similarly extracted to the 100ml wide mouthed bottle made from polyethylene as a blank sample. It pulls and continues, and these wide mouthed bottles are put into a 60-degree C thermostat, are lightly shaken for for [ every ] 30 minutes, and are saved for 2 hours. After shaking said each wide mouthed bottle lightly, a sample is taken out, respectively, and it cools radiationally until it becomes a room temperature. About 100g of testing liquids after radiationnal cooling is measured to 0.01g to a 200ml conical beaker, a phenolphthalein is used as an indicator, and a neutralization titration is carried out with a 0.1N-HCl solution. Moreover, a blank testing liquid is operated similarly and titrated. It computes by the formula showing the amount of potassium ion exchanges in the one following with such titration.

[0034]

[Equation 1]

$$I. E. C. = \frac{T_2 \times (S_1 / S_2) - T_1}{W_1} \times \frac{E_1}{S_1} \times 0.1 \times F$$

ここで、I. E. C. ; カリウムイオン交換量 (meq / g)

$T_1$  ; 試料溶液の滴定に要した 0.1 N-HCl 溶液の量 (mL)

$T_2$  ; ブランク溶液の滴定に要した 0.1 N-HCl 溶液の量 (mL)

$S_1$  ; 採取した試料溶液の重量 (g)

$S_2$  ; 採取したブランク溶液の重量 (g)

$W_1$  ; 乾燥後の試料の重量 (g)

$E_1$  ; 添加した 0.01 N-KOH 溶液の量 (g)

$F$  ; 0.1 N-HCl 溶液のファクタ

[0035] While the separator 0.5m<sup>2</sup> / more than g can hold a lot of [ the specific surface area by the BET adsorption method ] electrolytic solutions, it becomes possible to form the electrolytic-solution film in a front face including the clearance between fiber. On the other hand, firmness falls and the separator with which the specific surface area by the BET adsorption method exceeds 5.0m<sup>2</sup> / g has a possibility that the tensile strength which becomes a problem may fall, on manufacture of a cell. The specific surface area by the BET adsorption method of a more desirable separator is 1.0-4.0m<sup>2</sup> / g.

[0036] 4) As the alkali electrolytic solution of alkali \*\*\*\*\*, the mixed liquor of a sodium hydroxide (NaOH), the mixed liquor of a lithium hydroxide (LiOH) and a potassium hydroxide (KOH), and LiOH, the mixed liquor of KOH, LiOH, and NaOH, etc. can be used, for example.

[0037] As explained above, the nickel hydrogen rechargeable battery concerning this invention contains the nonwoven fabric of the polyolefine system resin fiber by which hydrophilization was carried out, and it has the structure equipped with the separator whose specific surface area by the BET adsorption method using nitrogen is 0.5-5.0m<sup>2</sup> / g.

[0038] Since it has a predetermined specific surface area specified with a BET adsorption method according to the separator of such a configuration, including the nonwoven fabric of polyolefine system resin fiber with which hydrophilization processing was performed, while being able to hold a lot of electrolytic solutions, it becomes possible to form the electrolytic-solution film in a front face including the clearance between fiber. Since said electrolytic-solution film can prevent that the hydrogen gas generated from the hydrogen storing metal alloy of said negative electrode at the time of elevated-temperature storage of a nickel hydrogen rechargeable battery penetrates said separator, and reaches a positive electrode, it can control the self-discharge by reduction of said positive electrode.

[0039] Moreover, since a lot of electrolytic solutions are held, even if a positive electrode expands and said separator absorbs the electrolytic solution on the occasion of a charge-and-discharge cycle, it can maintain sufficient amount of electrolytic solutions. Consequently, the rise of the internal resistance accompanying advance of a charge-and-discharge cycle can be controlled. Therefore, this invention can offer the nickel hydrogen rechargeable battery which attained control of the self-discharge at the time of elevated-temperature storage, and improvement in a charge-and-discharge cycle life.

[0040]

[Example] Hereafter, it explains to a detail with reference to drawing 1 which mentioned the example of this invention above.

(Example 1)

The misch metal Lm in which <production of paste type negative electrode> marketing carried out lanthanum enrichment, and nickel, Co, Mn and aluminum are used, and it is LmNi<sub>4.0</sub> Co<sub>0.4</sub> Mn<sub>0.3</sub> aluminum<sub>0.3</sub> by the high-frequency furnace. The hydrogen storing metal alloy which consists of a presentation was produced. Machine grinding of said hydrogen storing metal alloy was carried out, and the screen of 200 meshes was passed for this. The paste was prepared by mixing the carbon powder 1.0 weight section with the water 50 weight section to the obtained alloy powder 100 weight section as the sodium

polyacrylate 0.5 weight section, the carboxymethyl-cellulose (CMC) 0.125 weight section, the dispersion (specific gravity 1.5, solid content 60wt%) 2.5 weight section of polytetrafluoroethylene, and electric conduction material. After applying this paste to punched metal and drying, the paste type negative electrode was produced by carrying out pressurization molding.

[0041] To the mixed fine particles which consist of the <production of paste type positive electrode> nickel hydroxide powder 90 weight section, and the cobalt oxide powder 10 weight section, 0.5 weight section addition of the suspension (specific gravity 1.5, 60 % of the weight of solid content) of the carboxymethyl-cellulose 0.3 weight section and polytetrafluoroethylene was carried out by solid content conversion to said nickel hydroxide powder, and the paste was prepared by carrying out 45 weight sections addition and kneading pure water at these. After continuing and being filled up with this paste in the nickel-plating fiber substrate, said paste was further applied to both that front face, it dried and the paste type positive electrode was produced by rolling out by performing a roller press.

[0042] 4 micrometers of diameters of fiber and the amount of superintendent officers in which <production of separator> polypropylene resin and a polyethylene fiber adjoined mutually, and were arranged -- 25 g/m<sup>2</sup> it is -- from division fiber, and polypropylene resin and a polyethylene fiber -- becoming -- 10 micrometers of diameters of fiber, and the amount of superintendent officers -- 25 g/m<sup>2</sup> it is -- the nonwoven fabric with a thickness of 0.18mm was produced with a bicomponent fiber and dry process. After continuing and immersing said nonwoven fabric in an acrylic-acid water solution, ultraviolet rays were irradiated and the graft copolymerization of the acrylic-acid monomer was carried out. After washing this nonwoven fabric and removing an unreacted acrylic acid, the specific surface area of the BET adsorption method by nitrogen produced the separator of 2.6m<sup>2</sup> / g by drying. The acrylic-acid monomer of the obtained separator was measured with the titrimetric method which mentioned the graft copolymerization rate above. Consequently, the amount of ion exchanges of a potassium was 0.8 meq/g.

[0043] Subsequently, said separator was infixed between said negative electrodes and said positive electrodes, it wound spirally, and the electrode group was produced. The cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size which has the structure shown in drawing 1 which contained and mentioned above the electrolytic solution which consists of such an electrode group, 7 Ns KOH, and 1-N LiOH in the closed-end cylindrical cup was assembled.

[0044] (Example 2) The cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size which has the structure shown in the same drawing 1 as an example 1 was assembled except having used the separator explained below.

[0045] First, 11 micrometers of diameters of fiber and the amount of superintendent officers are 55 g/m<sup>2</sup>. The nonwoven fabric with a thickness of 0.18mm was produced for polypropylene resin fiber with dry process. After continuing and immersing said nonwoven fabric in an acrylic-acid water solution, ultraviolet rays were irradiated and the graft copolymerization of the acrylic-acid monomer was carried out. After washing this nonwoven fabric and removing an unreacted acrylic acid, the specific surface area of the BET adsorption method by nitrogen produced the separator of 1.7m<sup>2</sup> / g by drying. As a result of measuring the acrylic-acid monomer of the obtained separator with the titrimetric method which mentioned the graft copolymerization rate above, the amount of ion exchanges of a potassium was 0.8 meq/g.

[0046] (Example 3) The cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size which has the structure shown in the same drawing 1 as an example 1 was assembled except having used the separator explained below.

[0047] First, 20 micrometers of diameters of fiber and the amount of superintendent officers are 55 g/m<sup>2</sup>, respectively. The nonwoven fabric with a thickness of 0.18mm was produced for polypropylene resin fiber and polyethylene resin fiber with dry process. After continuing and immersing said nonwoven fabric in an acrylic-acid water solution, ultraviolet rays were irradiated and the graft copolymerization of the acrylic-acid monomer was carried out. After washing this nonwoven fabric and removing an unreacted acrylic acid, the specific surface area of the BET adsorption method by nitrogen produced the separator of 1.4m<sup>2</sup> / g by drying. As a result of measuring the acrylic-acid monomer of the obtained separator with the titrimetric method which mentioned the graft copolymerization rate above, the amount of ion exchanges of a potassium was 0.8 meq/g.

[0048] (Example 4) The cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size which has the structure shown in the same drawing 1 as an example 1 was assembled except having used the separator explained below.

[0049] First, 2 micrometers of diameters of fiber and the amount of superintendent officers are 50 g/m<sup>2</sup>. The nonwoven fabric with a thickness of 0.18mm was produced for polypropylene resin fiber with dry process.



After continuing and immersing said nonwoven fabric in an acrylic-acid water solution, ultraviolet rays were irradiated and the graft copolymerization of the acrylic-acid monomer was carried out. After washing this nonwoven fabric and removing an unreacted acrylic acid, the specific surface area of the BET adsorption method by nitrogen produced the separator of 3.5m<sup>2</sup> / g by drying. As a result of measuring the acrylic-acid monomer of the obtained separator with the titrimetric method which mentioned the graft copolymerization rate above, the amount of ion exchanges of a potassium was 0.8 meq/g.

[0050] (Example 1 of a comparison) The cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size which has the structure shown in the same drawing 1 as an example 1 was assembled except having used the separator explained below.

[0051] First, 25 micrometers of diameters of fiber and the amount of superintendent officers are 60 g/m<sup>2</sup>. The nonwoven fabric with a thickness of 0.18mm was produced for polypropylene resin fiber with dry process. After continuing and immersing said nonwoven fabric in an acrylic-acid water solution, ultraviolet rays were irradiated and the graft copolymerization of the acrylic-acid monomer was carried out. After washing this nonwoven fabric and removing an unreacted acrylic acid, the specific surface area of the BET adsorption method by nitrogen produced the separator of 0.4m<sup>2</sup> / g by drying. As a result of measuring the acrylic-acid monomer of the obtained separator with the titrimetric method which mentioned the graft copolymerization rate above, the amount of ion exchanges of a potassium was 0.8 meq/g.

[0052] (Example 2 of a comparison) The cylindrical shape nickel hydrogen rechargeable battery of AA size which has the structure shown in the same drawing 1 as an example 1 was assembled except having used the separator explained below.

[0053] First, the diameter of fiber is 20 micrometers and the amount of superintendent officers is 60 g/m<sup>2</sup>, respectively. The nonwoven fabric with a thickness of 0.18mm was produced for polypropylene resin fiber and polyethylene resin fiber with dry process. It continued and the specific surface area of the BET adsorption method by nitrogen produced the separator of 1.2m<sup>2</sup> / g by processing said nonwoven fabric with a surfactant.

[0054] About the rechargeable battery of the acquired examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison, after charging 150% by 1CmA, the charge-and-discharge cycle which discharges until cell voltage amounts to 1.0V in 1CmA was repeated 3 times. Then, after keeping it for 14 days to a 45-degree C thermostat in the condition of having charged 150% by 1CmA, it discharged until cell voltage amounted to 1.0V in 1CmA, and discharge capacity (remaining capacity) was measured. It is discharge capacity when it charges 150% by 1CmA before keeping it for 14 days with a 45-degree C thermostat and cell voltage discharges to 1.0V by 1CmA C0 It is remaining capacity CR about the discharge capacity after carrying out and keeping it for 14 days with a 45-degree C thermostat. When it carried out, the capacity survival rate was searched for from the following formula.

[0055] The relation between the storage days in the each second cell and the capacity survival rate searched for from said formula is shown in capacity survival rate (%) = (CR / C0) x 100 drawing 2 . It turns out that the self-discharge property of the rechargeable battery of the examples 1-4 equipped with the separator which consists of a nonwoven fabric of polyolefin resin fiber with which hydrophilization processing whose specific surface area of the BET adsorption method by nitrogen is 0.5 to 5.0m<sup>2</sup> / g was performed at the time of elevated-temperature storage improves compared with the rechargeable battery of the examples 1 and 2 of a comparison so that clearly from drawing 2 .

[0056] Moreover, about the rechargeable battery of the acquired examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison, after charging 150% by 1CmA, the charge-and-discharge cycle which discharges until cell voltage amounts to 1.0V in 1CmA was repeated, and it asked for the discharge capacity factor to the number ratio of cycles. The result is shown in drawing 3 . In addition, the discharge capacity factor of the axis of ordinate of drawing 3 sets discharge capacity of 1 cycle eye to 100, and the discharge capacity in the cycle after it of the rechargeable battery of examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison is shown. The number ratio of cycles of the axis of abscissa of drawing 3 sets to 100 the number of cycles to which the discharge capacity of the rechargeable battery of an example 1 reached 80% of the discharge capacity of 1 cycle eye, and shows the number of cycles of examples 1-4 and the examples 1 and 2 of a comparison.

[0057] Compared with the rechargeable battery of the examples 1 and 2 of a comparison, a \*\*\*\*\* understands a charge-and-discharge cycle life for the rechargeable battery of the examples 1-4 of this invention so that clearly from drawing 3 . In addition, although acrylic-acid graft polymerization processing performed hydrophilization processing in the examples 1-4, even if it performed the fluoridization and sulfonation processing, it was checked that the same effectiveness as examples 1-4 is acquired. In said examples 1-4, although the cylindrical nickel hydrogen rechargeable battery was explained, it is applicable



also like a square shape nickel hydrogen rechargeable battery.

[0058]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, according to this invention, the self-discharge property at the time of elevated-temperature storage is improved, and the nickel hydrogen rechargeable battery which attained the reinforcement of a charge-and-discharge cycle further can be offered.

---

[Translation done.]

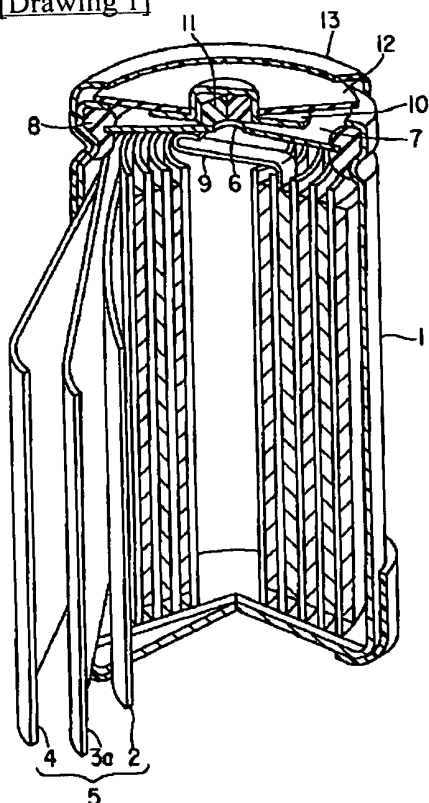
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

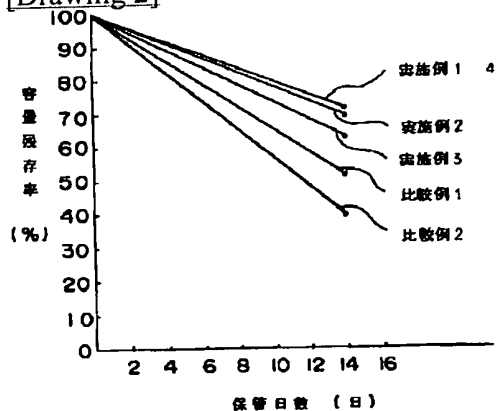
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

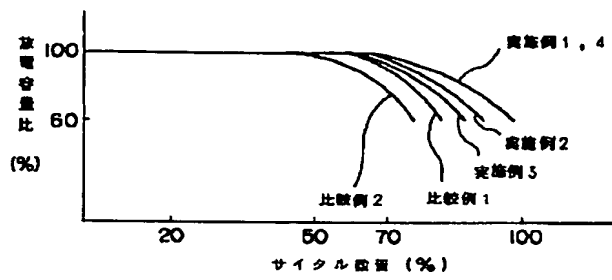
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**